Schliefslich mufs ich bemerken, dafs während der Dauer meiner Arbeit, verschiedene Arbeiten über die Weinsäure publicirt worden sind; ich will hier die des Hrn. Erdmann nennen. Hr. Erdmann führt darin einige meiner Versuche an, welche wirklich zu jener Zeit beendigt waren.

Ich glaube im Vorhergehenden dargelegt zu haben, dafs das von Hrn. Erdmann analysirte Salz, weinsaures Bleioxyd war, denn ich habe seitdem diesen Versuch oft wiederholt und immer gesehen, dafs ein Bleisalz, nach der von ihm angegebenen Methode bereitet, darauf längere Zeit mit Wasser gekocht, unmittelbar Weinsäure lieferte, wenn man es alsdann durch Schwefelwasserstoff zersetzte. Uebrigens greift diese Beobachtung in Nichts alle übrigen interessanten Theile der Arbeit des Hrn. Erdmann an.

Im zweiten Theil meiner Abhandlung hoffe ich zu beweisen, dafs die Erscheinungen, von denen ich gesprochen habe sich auch auf andere organische Säuren erstrecken.

(Annal. de Chimie et de Physique T. LXVIII.)

Bemerkungen über einen Artikel in der Abhandlung des Hrn. Liebig, betitelt: „Constitution der organischen Säuren“;

von *S. Baup.*

Hr. Liebig hat in dieser Abhandlung, bei dem Artikel Pyrocitronsäure, die Gründe angegeben, auf die er sich stützt, um die Existenz der Citricksäure, als eigenthümlicher, zu läugnen. Das Ansehen, in dem dieser Chemiker mit so vielem Rechte steht, erlaubt mir nicht, Behauptungen unbeantwortet zu lassen, denen ich nicht beistimmen kann.

In diesem Artikel sagt Herr Liebig unter Andern:*) „Die Herren Dumas und Baup haben die Pyrocitronsäure analysirt . . . Baup bediente sich nur der aus der letzten Mutterlauge erhaltenen Krystalle.

„Da dieser Chemiker nun die Gewohnheit hat, statt seiner Versuche uns lediglich seine Ansichten ausgedrückt in Formeln zu geben, wodurch jedes Urtheil über die Zulässigkeit dieser Formeln abgeschnitten wird, und die Folge mit sich führt, dafs seine Analysen als nicht existirend angesehen werden müssen, eben weil sie für uns nicht da sind,**) so bin ich veranlafst worden, mit einer Portion Pyrocitronsäure, welche identisch in ihren Eigenschaften mit seiner Acide citricique war, diese Analyse zu wiederholen."

Und an einer andern Stelle, wo die Rede ist von der Wirkung der Hitze auf die Citronsäure, liest man noch: Man nimmt an, dafs sich hierbei zweierlei brenzliche Säuren bilden; ich habe nur *einerlei* Krystallformen beobachtet; und die Säure, vom Anfange und dem Ende der Zersetzung, liefert Salze von derselben Form und denselben Eigenschaften."

Hr. Liebig sagt also selbst, dafs er unter den Produkten der Destillation der Citronsäure nur eine Brenzsäure beobachtet habe, nemlich die, welche zuerst Pyrocitronsäure genannt worden ist; er hat die andere, von mir unter dem Namen Citricikäure beschriebene nicht gesehen. Hr. Robiquet hatte indessen schon damals ihre Existenz bestätigt, so dafs

---

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXVI. S. 120.

**) Die Wahrheit dieser Bemerkung wird jedem einleuchtend seyn, welcher Kenntnifs von der neuen Untersuchung der Chinzsäure und ihrer Salze von Woskresensky genommen hat, (d. Annal. Bd. XXVII. S. 257). Ich bin gewifs, dafs, wenn es Hrn. Baup gefallen hätte, anstatt des theoretischen Resultates, zu welchem er damals gelangte, uns seine durch das Experiment gefundenen Resultate zu geben, dafs wir jetzt nicht nöthig hätten, einer neuen Arbeit entgegenzusehen, welche alle Ungewifsheit zu beseitigen vermag. J. L.

ich dieſs anlangend nicht nöthig haben sollte, nur ein Wort hinzuzufügen, um der neuen Säure den Platz zu erhalten, auf den sie Ansprüche hat.*)

Hr. Liebig gibt vor, daſs ich mich nur der aus der letzten Mutterlauge abgesetzten Krystalle bediente — ja, um daraus die neue Säure darzustellen, aber nicht um die Pyrocitronsäure darzustellen; ich sage dieſs nirgends in meiner Abhandlung.

Seine Behauptung anlangend, daſs ich nicht die Gewohnheit habe, die Zahlenwerthe anzugeben, von denen ich meine Formeln abgeleitet habe etc. antworte ich, daſs, wenn ich es auch nicht immer gethan habe, ich wenigstens in diesem Falle von dieser Art von Vorwurf sicher gestellt seyn sollte; denn Hr. Liebig konnte lesen, daſs ich die wasserfreie Citronsäure in dem Silbersalze analysirt, und dieses mir im Mittel gegeben hatte 0,6273 Silber, 0,0412 Kohlensäure und 0,1120 Wasser. Endlich behauptet Hr. Liebig noch, daſs die Pyrocitronsäure in ihren Eigenschaften identisch sey mit der Citriciksäure. In der That, in dieser Voraussetzung müſsten diese Körper, da sie schon isomerisch sind, nothwendigerweise ein und dieselbe Säure seyn, aber gerade dieses ist nicht der Fall. Denn die Krystallform der Pyrocitronsäure ist verschieden von der der Citriciksäure, welche, wenn sie rein ist, in Rhombenoctaedern krystallisirt. Der Grad der Löslichkeit dieser beiden Säuren weicht auffallend ab, während die Citriciksäure sich bei 15° C. nur in 17 Th. Wasser löst, löst sich die Pyrocitronsäure [welche ich (Annal. d. Pharm. Bd. XIX. S. 29) Citribiksäure genannt habe] bei derselben Temperatur in weniger

*) Ich halte die Existenz einer zweiten Pyrocitronsäure für sehr wahrscheinlich und habe mich auch in meiner Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren darauf bezogen. Ihre Darstellung scheint aber einige mir unbekannte Bedingungen vorauszusetzen. Eine Untersuchung der Salze, welche diese Säure bildet, würde von groſsem Interesse seyn. J. L.

als einem halben Th. Wasser (genau in 0,42). Die Salze, welche diese Säuren mit den Basen bilden, sind verschieden von einander, oft durch ihre Zusammensetzung, immer durch ihre Krystallform oder ihre andern Eigenschaften. Z. B. die Citribiksäure kann mit Ammoniak nur ein Bicitribat geben, welches mit zwei Aequivalenten Wasser krystallisirt, während die Citricksäure zwei Varietäten von krystallisirten Ammoniak-Bicitricaten bildet, von denen das Eine zwei das Andere vier Aequivalente Wasser enthält, und letzteres ein efflorescirendes Salz ist.

Das Silbercitricat ist immer wasserfrei, während ich erkannt habe, dafs (ein seltener Fall eines wasserhaltigen Silbersalzes) das Silbercitribat mit 1 Atom Wasser krystallisiren kann. Die Citricksäure geht mit dem Kali nur eine krystallisirbare Verbindung ein, ein zweifach saures Salz, während die Citribiksäure ein Bicitribat und ein Quadricitribat von Kali bilden kann. Dieses letztere Salz habe ich, seiner Constitution nach analog gefunden mit einem andern, noch unbekannten vierfach sauren Salze, dem Kali-Quadrimalibat (Maleate); sie enthalten beide 4 At. Wasser etc. etc. Es scheint mir zwecklos, diese Vergleichungen noch weiter zu führen, da ich die Nichtidentität der beiden Pyrocitronsäuren hinlänglich gezeigt zu haben glaube.

Unabhängig von der Citricksäure hatte ich noch eine andere gefunden und Citridiksäure genannt. Diese findet sich nicht in den Destillations-Produkten der Citronsäure, sondern bildet sich, wenn man Letztere der Einwirkung einer Hitze aussetzt, welche noch nicht hinreicht, sie gänzlich zu zersetzen. Ein Auszug meiner früheren Beobachtungen über diesen Gegenstand wird hier vielleicht an seinem Platze seyn.

Die Citridiksäure krystallisirt in sehr kleinen Flittern oder vierseitigen Plättchen, welche sich gewöhnlich mit ihren entgegengesetzten Winkeln vereinigen und dann dünne, an ihren

Rändern gezähnte, Platten bilden. Sie löst sich in 3 Theilen Wasser bei 15° und in etwas weniger als 2 Th. Alkohol von 88 pCt. Sie schlägt die essigsauren Bleisalze und das salpetersaure Quecksilberoxydul mit weifser Farbe nieder, das Eisenchlorid in gallertartigen zimmtfarbenen Flocken. Mit Kali und Natron kann sie nur saure Salze bilden, welche krystallisirbar sind. Mit dem Ammoniak entsteht ein saures Salz von körniger Krystallisation, löslich in 6 Th. Wasser bei 15°. Das Silbersalz bewirkt bei seiner Zersetzung durch Hitze eine Art von blitzender Verpuffung (fulguration), indem es nach allen Seiten silberne Strahlen auswirft. Das Kalksalz wird in unvollkommen ausgebildeten Krystallen fest: es effloreseirt und enthält 2 At. Wasser. Das Bleicitridat enthält ein einziges etc.

Ich stelle es nicht in Zweifel, dafs diese Säure dieselbe sey als die, welche auch von Herrn Dahlström entdeckt worden ist und welcher Berzelius dieselbe Zusammensezzung zuschreibt, wie den beiden Brenz-Aepfelsäuren, eine Zusammensetzung, welche mit den analytischen Versuchen übereinstimmt, welche ich angefangen hatte, und durch andere Beschäftigungen zu verschieben genöthigt war. Hr. Dahlström wird, wenn er sie studirt hat, nicht ermangeln, das Resultat seiner Untersuchungen zu veröffentlichen; bis jetzt aber ist noch keine Arbeit über diesen Gegenstand publicirt worden.

(Bibliotheque universelle de Genève Nr. 32. Aout 1838.)